

**DEVELOPER FOR POSITIVE TYPE PHOTORESIST**

**Patent number:** JP1120552  
**Publication date:** 1989-05-12  
**Inventor:** CHIYOU SHIYUNREN; IWAKI AKIRA  
**Applicant:** TAMA KAGAKU KOGYO KK  
**Classification:**  
**- international:** G03F7/32; G03F7/32; (IPC1-7): G03C1/72; G03C5/24; G03F7/00  
**- european:** G03F7/32A  
**Application number:** JP19870278723 19871102  
**Priority number(s):** JP19870278723 19871102

Report a data error here

**Abstract of JP1120552**

**PURPOSE:** To improve the heat resisting property of a resist during the development processing of the resist by incorporating silicic acid or a quarternary ammonium salt of alkyl silicate in an aqueous solution of org. quarternary ammonium hydroxide as a main component. **CONSTITUTION:** The developer for the positive type photoresist is prepared by incorporating the silicic acid or the quarternary ammonium salt of alkyl silicate in the aqueous solution of the org. quarternary ammonium hydroxide as the main component of said aqueous solution. The silicate or the quarternary ammonium salt contd. in said aqueous solution is preferably contnd. in a range of 1-30,000ppm, expressed in terms of silicon atom. Thus, the heat resisting property of the resist can be improved in the development processing of the resist. And, in case of aluminum substrate being used for a substrate, the etching rate of said substrate plate can be reduced.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-120552

| ⑬ Int. Cl. <sup>4</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | ⑭ 公開 平成1年(1989)5月12日  |
|-------------------------|-------|---------|-----------------------|
| G 03 C 5/24             | 3 1 1 | 7267-2H |                       |
| G 03 F 7/00             | 1 0 1 | 6906-2H |                       |
| // G 03 C 1/72          | 3 2 1 | 7267-2H | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁) |

⑮ 発明の名称 ポジ型フォトレジスト用現像液

⑯ 特 願 昭62-278723

⑰ 出 願 昭62(1987)11月2日

⑱ 発 明 者 長 俊 通 東京都大田区蒲田5丁目36番2号 多摩化学工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 岩 城 彰 東京都大田区蒲田5丁目36番2号 多摩化学工業株式会社  
内

⑳ 出 願 人 多摩化学工業株式会社 東京都大田区蒲田5丁目36番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 成瀬 勝夫 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ポジ型フォトレジスト用現像液

2. 特許請求の範囲

(1) 有機水酸化第四アンモニウム水溶液を主成分とし、この有機水酸化第四アンモニウム水溶液中に珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト用現像液。

(2) 有機水酸化第四アンモニウム水溶液中の珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩が珪素原子に換算して1~30,000ppmの範囲内で含有されている特許請求の範囲第1項記載のポジ型フォトレジスト用現像液。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は、ポジ型フォトレジスト用の現像液に係り、特に、現像後のレジストパターンの熱的安定性を向上させることができる現像液に関する。

[従来の技術]

近年、集積回路の高集積度化が加速度的に進み、現在では集積度100万以上のいわゆる超LSIの時代に移行しつつあり、これに伴ってフォトリソグラフィによるパターンサイズも1.2μm以下、さらには0.8μm以下というサブミクロンの領域に入り、このフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々その厳しさを増している。

ところで、現在使用されているポジ型フォトレジストとしては、ベースのアルカリ可溶性ノボラック樹脂に光分解剤であるナフトキノンジアジド化合物を組合わせたものが主流になっており、光照射によりカルボン酸基が生じてアルカリ可溶性になる。このため、このようなポジ型フォトレジストの現像液としては、金属イオンを含まない第四級アンモニウム塩基、例えばテトラメチルアンモニウムハイドロキサイドやトリメチルヒドロキシエチルアンモニウムハイドロキサイド(コリン)等を主体とした有機水酸化第四アンモニウム水溶液が使用されている。

そして、これらの現像液を用いて現像処理を施

特開平1-120552 (2)

し、レジストパターンを形成させた後、ウェーハの上のホトレジスト膜をマスクにして露出した半導体材料を除去するエッチング工程に移行される。このエッチング工程においては、エッチング溶液にウェーハを一定時間浸漬して加工する「ウェットエッチング」と、プラズマエッチング法やリアクティブイオンエッチング法等の「ドライエッチング」等の方法があるが、ウェットエッチングではサイドエッチ又はアンダカットと呼ばれる現象、すなわち、深さ方向だけでなく横方向にもエッチングが進行する現象が避けられず、細かなパターンのエッチングには不向きであり、近年においてはそのパターンの微細化に伴ってドライエッチングが主流となっている。

さらに、このドライエッチング方式のなかでも、エッチング速度や選択比が大きく、なおかつ、異方性に優れたアンダカットのないものが望ましいが、現在ではこれらの条件を満たすリアクティブイオンエッチング方式が最も多く採用されている。このため、マスクとなるホトレジストは、熱的強

度に優れた耐ドライエッチング性の高いものが求められている。

特に、最近の現像液は、レジスト膜上の濡れ性を改善し、スカムやレジスト残渣の発生を予防するために非イオン性界面活性剤を添加するケースが多いが、かかる場合においては、このような現像特性は改良されても、レジストの耐熱性が低下するという問題がある。

一方、半導体素子上の電極配線技術は、デバイスの複雑化、微細化に従って多様化することが求められ、現在では、電極、配線用材料として純アルミやアルミニウム合金 (Al/Si、Al/Cu、Al/Si/Cu)、あるいは、モリブデンやタンガステン等の高融点金属、シリサイド化合物等の薄膜が、蒸着法やスパッタリング法等により形成され、広く用いられている。

そして、これらの配線材料の薄膜加工も、前述したホトレジストや現像液を使用したリソグラフィ技術によって行われているが、有機の強アルカリである現像液では現像中にこれらのアルミ基板

等を浸食し、表面が粗面化される。この傾向は、純アルミよりもアルミニウム合金 (特にAl/Cu) で大きくなる。このため、有機の強アルカリである現像液であっても、アルミ基板等のエッチングレートを低く抑えることができるものが好ましいのは当然である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従って、本発明の目的は、従来の現像液と比較して、レジスト現像処理中におけるレジストの耐熱性を高めることができるポジ型フォトレジスト用現像液を提供することにある。

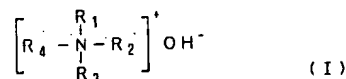
また、本発明の他の目的は、アルミ基板を使用した場合、従来の現像液よりもアルミ基板のエッチングレートを低減することができるポジ型フォトレジスト用現像液を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、たとえ非イオン性界面活性剤等の他の添加剤が含まれていても、その耐熱性が上昇し、しかも、アルミ基板のエッチングレートを低減することができるポジ型ホトレジスト用現像液を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、有機水酸化第四アンモニウム水溶液を主成分とし、この有機水酸化第四アンモニウム水溶液中に珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩を含有するポジ型フォトレジスト用現像液である。

本発明において使用される有機水酸化第四アンモニウム水溶液は、下記一般式 (I)



(但し、式中R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は互いに同一又は異なる炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシ置換アルキル基を示す)で表される化合物のO、1～10重量%、好ましくは1～6重量%水溶液であり、具体的にはテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (THAH)、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムハイドロオキシド (コリン)、メチルトリヒドロキシエチルアンモニウムハイドロオキシド、ジメチルジヒドロキシエチルアンモ

ニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、トリメチルエチルアンモニウムハイドロオキシド等を挙げることができるが、pHあるいは製造面や経済面等の点から好ましくはTHAHやコリンの水溶液である。

また、本発明において、上記有機水酸化第四アンモニウム水溶液中に含有される珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩は、それが有機水酸化第四アンモニウム水溶液中に溶解して珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩の形で存在すれば、金属珪素、二酸化珪素、アルコキシシラン（例えば、テトラアルコキシシラン、モノアルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルアルコキシシラン等）、珪酸（オルト珪酸、メタ珪酸等の各種タイプの珪酸を含む）若しくはアルキル珪酸（モノアルキル珪酸、ジアルキル珪酸、トリアルキル珪酸等の各種タイプのアルキル珪酸を含む）の第四アンモニウム塩等の如何なる添加剤の形で添加されてもよいが、好ましくは現像液としての有機水

酸化第四アンモニウム水溶液よりも高濃度の有機水酸化第四アンモニウム水溶液中に上記金属珪素、二酸化珪素、アルコキシシラン、珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩等、好ましくは二酸化珪素を溶解させ、珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩を高濃度に含有する有機水酸化第四アンモニウム水溶液を予め調製しておき、この予め調製された珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩高濃度含有の有機水酸化第四アンモニウム水溶液を現像液としての有機水酸化第四アンモニウム水溶液中に添加するのがよい。このように予め珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩高濃度含有の有機水酸化第四アンモニウム水溶液を調製するために使用される有機水酸化第四アンモニウムは、現像液として使用される上記有機水酸化第四アンモニウムと同様に上記一般式（I）で示される構造を有するものであり、現像液として使用される有機水酸化第四アンモニウムと同じ構造のものであっても、また、異なる構造のものであってもよいが、好ましくは

同じ構造を有するものである。このように予め珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩高濃度含有の有機水酸化第四アンモニウム水溶液を調製して添加することにより、珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩を現像液中に正確な濃度で含有せしめることができるほか、現像液としての有機水酸化第四アンモニウム水溶液に珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩を加熱等の操作をすることなく常温で容易に含有せしめることができる。

上記現像液としての有機水酸化第四アンモニウム水溶液に含有せしめる珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩の濃度は、珪素原子に換算して1~30,000ppmの範囲内であり、耐熱性向上効果を主目的とする場合には好ましくは200~20,000ppmの範囲内であり、また、アルミ基板に対するエッチングレート防止効果を主目的とする場合には好ましくは50~10,000ppmの範囲である。この濃度範囲より低いと、耐熱性向上効果及びエッチングレート防止効果が

共に不十分になり、また、この濃度範囲を越えると、スカムやレジスト残渣等の現像不良が発生する場合がある。なお、珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩の濃度を高くするにつれてレジスト感度の低下が生じる場合があるが、かかる場合には現像液としての有機水酸化第四アンモニウム水溶液の濃度を増加させることで容易に対処することができ、これによってレジストプロファイルが劣化することもほとんど認められない。

本発明においては、現像液としての有機水酸化第四アンモニウム水溶液中に上記珪酸若しくはアルキル珪酸の第四アンモニウム塩を含有せしめるほかに、必要に応じて従来より現像液に種々の目的で添加される他の添加剤を添加し併用使用することができる。このような添加剤としては、現像不良（スカム、レジスト残渣等）の防止やレジスト膜表面での開れ性の改善を目的として添加される非イオン性界面活性剤、有機溶剤、あるいは、両性界面活性剤や、ポジ型ホトレジスト膜の溶解選択性を改善する目的で添加される陽イオン性界

特開平1-120552(4)

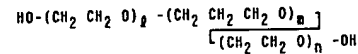
面活性剤や第4級アンモニウム化合物等を挙げることができる。

【実施例】

以下、実施例及び比較例に基いて、本発明を具体的に説明する。

実施例1～8及び比較例1～5

有機水酸化第四アンモニウム水溶液として、5.0重量%コリン水溶液(実施例1～6並びに比較例1、2及び5)又は2.38重量%THAH水溶液(実施例7及び8並びに比較例3及び4)を使用し、実施例1～8には硅酸第四アンモニウム塩濃度(硅素原子に換算して、以下同様)がそれぞれ第1表に示す濃度となるように予め調製された硅酸第四アンモニウム塩濃度1.0重量%のコリン水溶液を添加し、また、実施例6及び8並びに比較例2及び4には、非イオン界面活性剤として下記一般式



で示されるプルロニック型非イオン性界面活性剤

トプレートにのせて、125℃、135℃、140℃及び145℃の各温度で4分間ポストバークし、終了後操作型電子顕微鏡を使用して、1.5μmラインアンドスペースのレジストプロファイルの断面を20,000倍に撮影し、ポストバーク無しのプロファイルを基準とし、○：バーク無しのもの、□：レジストプロファイルに僅に「ダレ」が認められるもの、△：レジストプロファイルに少し「ダレ」が生じており、全体的に少し丸みがあるもの、×：プロファイルが完全に丸く、カマボコ型に変化しているもの、の4段階評価を行った。結果を第1表に示す。

この第1表の結果から、硅酸第四アンモニウム塩濃度が高くなるにつれて耐熱性が改善されており、また、実施例7と比較例3とを比較してTHAHの場合においても耐熱性の大幅な向上が確認された。

また、非イオン性界面活性剤と同時に添加した

(Pr・Er、HLB値10.1)を0.05重量%添加し、さらに比較例1及び3は何も添加せずに基準とした。そして、比較例5にはシリコン系界面活性剤(日本ユニカー製商品名：SILWET L-7607)を0.5重量%添加した。

一方、シリコンウェーハ上にボク型フォトリソスト(東京応化製商品名：OFPR-800)をスピンコートし、ホットプレートで110℃、90秒の条件でプレバークして膜厚1.5μmのレジスト膜を形成し、このレジスト膜を波長436nm、NA値0.35のステッパー(ニコン製縮小投影型露光装置)とテストパターン用レティクルを使用して露光した。露光終了後、上記各実施例及び比較例の現像液を使用し、コリンベースの現像液は30℃、30秒の条件で、また、THAHベースの現像液は25℃、30秒の条件でそれぞれスプレー現像法により現像し、純水でリンスした後乾燥し、所定のレジストパターンを得た。

そして、上記各実施例及び比較例の現像液で現像した後のレジスト耐熱性チェックのため、ホッ

実施例6及び8においても、硅酸第四アンモニウム塩が含有されていない比較例2及び4と比較し大幅な耐熱性の向上が確認された。さらに、本発明の硅酸若しくはアルキル硅酸の第四アンモニウム塩とは異なる硅素化合物を含有する比較例5においては、無添加の比較例1とその耐熱性がほとんど変わらず、しかも、この比較例5の場合は現像液の起泡性が極めて高くなり、実用的ではなかった。なお、硅酸第四アンモニウム塩を添加したものについては、起泡性が認められず、無添加の比較例1と変わらなかった。

第 1 表

|       | ベース現像液       | 現像液添加剤          |          |                | レジスト耐熱性 (°C) |     |     |     |     |
|-------|--------------|-----------------|----------|----------------|--------------|-----|-----|-----|-----|
|       |              | 種 類             | 濃 度      | 濃 度            | 125          | 130 | 135 | 140 | 145 |
| 実施例 1 | 5.0wt% コリン   | Si 原子           | 250 ppm  |                | ○            | ○   | ○   | ○   | △   |
| 2     | "            | "               | 500 ppm  |                | ○            | ○   | ○   | ○   | △   |
| 3     | "            | "               | 1500 ppm |                | ○            | ○   | ○   | ○   | ○   |
| 4     | "            | "               | 2500 ppm |                | ○            | ○   | ○   | ○   | ○   |
| 5     | "            | "               | 5000 ppm |                | ○            | ○   | ○   | ○   | ○   |
| 6     | "            | "               | 2500 ppm |                | ○            | ○   | ○   | ○   | △   |
| 7     | 2.38wt% THAH | Si 原子           | 2500 ppm | Pr-Er 0.05 wt% | ○            | ○   | ○   | ○   | ○   |
| 8     | "            | Si 原子           | 2500 ppm | Pr-Er 0.05 wt% | ○            | ○   | ○   | ○   | △   |
| 比較例 1 | 5.0wt% コリン   | -               | -        | -              | ○            | ○   | ○   | △   | ×   |
| 2     | "            | Pr-Er 0.05 wt%  | -        | -              | ○            | △   | ×   | ×   | ×   |
| 3     | 2.38wt% THAH | -               | -        | -              | ○            | ○   | ○   | △   | ×   |
| 4     | "            | Pr-Er 0.05 wt%  | -        | -              | ○            | △   | ×   | ×   | ×   |
| 5     | 5.0wt% コリン   | SILMET 0.50 wt% | -        | -              | ○            | ○   | ○   | △   | ×   |

(注) Pr-Er: フロロニック型非イオン性界面活性剤

SILMET: シリコン系界面活性剤

燥した後、各基板を乾燥炉にて十分乾燥させ、エッチング後の重量を正確に測定した。そして、これらの値と純アルミの比重及びシリコンウエーハの表面積よりエッチングレートを算出した。結果を第 2 表に示す。

比較例 6 を基準に実施例 9～11 をみると、硫酸第四アンモニウム濃度の増加に伴ってエッチングレートの低下がみられ、0.05 重量% 添加の場合でも、浸漬時間 60 秒のもので無添加の比較例 6 の約 1/10 程度のエッチングレートになっており、アルミ基板に対するエッチングが大幅に抑制されることが判明した。また、THAH の場合 (実施例 12 と比較例 7) においても同様の結果が得られた。

## 特開平 1-120552 (5)

実施例 9～12 並びに比較例 6 及び 7

有機水酸化第 4 アンモニウム水溶液として、5.0 重量% コリン水溶液 (実施例 9～11 及び比較例 6) あるいは 2.38 重量% THAH 水溶液 (実施例 12 及び比較例 7) を使用し、上記実施例 1～8 の場合と同様にして硫酸第四アンモニウム濃度 (硫酸原子に換算して、以下同様) がそれぞれ第 2 表に示す濃度となるように調製し、実施例 9～12 の現像液を調製すると共に、比較例 6 及び 7 の現像液を調製した。

上記各実施例及び比較例の現像液をそれぞれ石英槽の中に入れ、これを恒温槽にてコリンベースのものは 30°C に、また、THAH ベースのものは 25°C となるように設定した。

一方、シリコンウエーハに純アルミを真空蒸着した基板を乾燥炉にて十分乾燥させてエッチング前の重量 F を正確に測定し、次に、これら上記各実施例及び比較例の現像液中にそれぞれ 30 秒、60 秒、300 秒の各時間浸漬した後、十分に超純水でリンスし、リンサードライヤーでスピン乾

第 2 表

|       | ベース<br>現像液   | 添加剤<br>Si 原子<br>濃度 ppm | Al 基板エッチングレート (Å) |      |       |
|-------|--------------|------------------------|-------------------|------|-------|
|       |              |                        | 30 秒              | 60 秒 | 300 秒 |
| 実施例 9 | 5.0wt% コリン   | 25                     | 35                | 250  | 6260  |
| " 10  | "            | 250                    | 33                | 64   | 4420  |
| " 11  | "            | 2500                   | 20                | 56   | 1240  |
| " 12  | 2.38wt% THAH | 2500                   | 12                | 30   | 250   |
| 比較例 6 | 5.0wt% コリン   | -                      | 48                | 545  | 7010  |
| " 7   | 2.38wt% THAH | -                      | 43                | 110  | 2390  |

〔発明の効果〕

本発明のボジ型フォトリソ用現像液は、従来の現像液と比較して、レジスト現像処理中におけるレジストの耐熱性が著しく改善されるほか、アルミ基板のエッチングレートを低減することができ、また、たとえ非イオン性界面活性剤等の他

特開平1-120552 (6)

の添加剤が含まれていても、その耐熱性が上昇し、  
しかも、アルミ基板のエッチングレートを低減す  
ることができる。

特許出願人 多摩化学工業株式会社  
代理人 弁理士 成 瀬 勝 夫  
(外2名)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**